

REARRANGEMENT DE CLAISEN ET ELIMINATION, AU COURS  
 DE L'ADDITION DES YNAMINES SUR LES ALCOOLS ET LES  
 AMINES ALLYLIQUES.

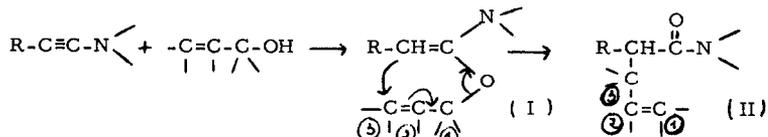
par Jacqueline Ficini et Claude Barbara

Laboratoire de Chimie Organique CPEM

8 Rue Cuvier . Paris 5ème

(Received 18 October 1966)

Nous avons pensé que l'addition des alcools de type allylique, sur la triple liaison des ynamines devrait conduire à un amino-acétal de cétène I, pouvant évoluer par un réarrangement de Claisen vers les amides II. Ces amides II,  $\alpha$  alcoylés devaient alors comporter une chaîne éthylénique avec une double liaison en  $\gamma$  de la fonction amide :



Tel est le cas en effet de l'action des alcools de structure allylique sur l'acétal diméthylque du N,N diméthyl acétamide qui doit faire intervenir un intermédiaire du type I (1). On peut également attribuer à un tel mécanisme l'échec rencontré dans la synthèse des acétals de cétènes allyliques et benzyliques (2).

Les réactions d'addition électrophile sur la triple liaison des ynamines sont aisées (3) ; nous avons nous-mêmes observé que l'hydratation de ces composés est en général lente en l'absence de protons. Les alcools allyliques sont trop faiblement acides pour que leur addition aux ynamines soit spontanée à la température ordinaire, mais l'introduction de quantités catalytiques d'éthérate de  $\text{BF}_3$  déclenche immédiatement une réaction exothermique. Une solution étherée de l'alcool contenant quelques

gouttes d'éthérate de  $\text{BF}_3$  est donc ajoutée lentement à l'ynamine, de telle sorte que la température ne dépasse pas  $30^\circ$  ; la réaction est terminée en une heure. Les ynamines ont été préparées par la méthode que nous avons proposée (4) et quelques résultats sont consignés dans le tableau suivant :

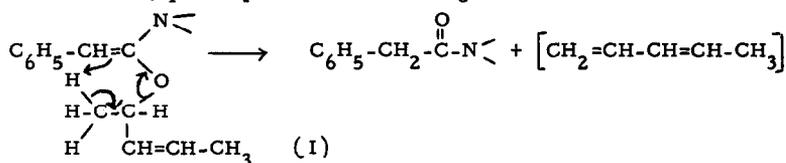
Ynamine	Alcool	Amide II		
		Eb		Rdt
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{OH}$	$\text{E}_{0,1}$	$95^\circ$	85% a)
"	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{OH}$	$\text{E}_{0,07}$	$93^\circ$	80%
"	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH}$	$\text{E}_{0,3}$	$105^\circ$	60%
"	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHOH-C}_6\text{H}_5$			50% b)
"	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHOH-CH}_3$			10% c)
"	$\text{CH}_2=\text{CH-C}(\text{CH}_3)_2$   OH			nul d)
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{OH}$	$\text{E}_{0,4}$	$90^\circ$	75%
$\text{C}_4\text{H}_9\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{OH}$	$\text{E}_{0,1}$	$82^\circ$	60%

a) La synthèse de l'amide  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , a été faite par alcoylation du N,N-diéthylphénylacétamide, selon (5). Ce dérivé est identique à l'amide II (a) (Eb, spectres I.R et de RMN, analyse élémentaire).

b) et c) Les pourcentages d'amide ont été calculés sur les spectres de RMN ; ils sont accompagnés de N,N-diéthylphénylacétamide, provenant de l'hydrolyse de l'ynamine.

On voit que le réarrangement de Claisen a lieu régulièrement avec les alcools allyliques primaires, alors que le rendement en amide II n'est plus que de 10 % avec un des alcools secondaires (exemple c), et devient nul avec l'alcool tertiaire (exemple d). En effet le réarrangement de Claisen peut entrer en compétition avec d'autres processus, dont la déshydratation de l'alcool.

Le complexe d'addition I évolue dans ce cas vers une réaction d'élimination, plutôt que selon le réarrangement de Claisen attendu.



Si l'alcool secondaire allylique ne possède pas d'hydrogène en  $\beta$  de la fonction alcool, (exemple b) on constate que le réarrangement de Claisen redevient prépondérant.

L'acide de Lewis présent dans le milieu réactionnel, joue donc un rôle, non seulement lors de l'addition des alcools sur la triple liaison de l'ynamine, mais encore sur l'évolution de l'amino-acétal I, en augmentant considérablement la vitesse de la réaction d'élimination. Nous avons de plus observé que cette déshydratation ne se cantonne pas aux alcools allyliques, mais peut avoir lieu également avec des alcools saturés. C'est ainsi par exemple, que le cyclohexanol conduit au cyclohexène. L'étude détaillée du rôle que peuvent jouer les ynamines dans la déshydratation intramoléculaire des alcools en général et de la stéréochimie de cette réaction, se poursuit actuellement dans notre laboratoire.

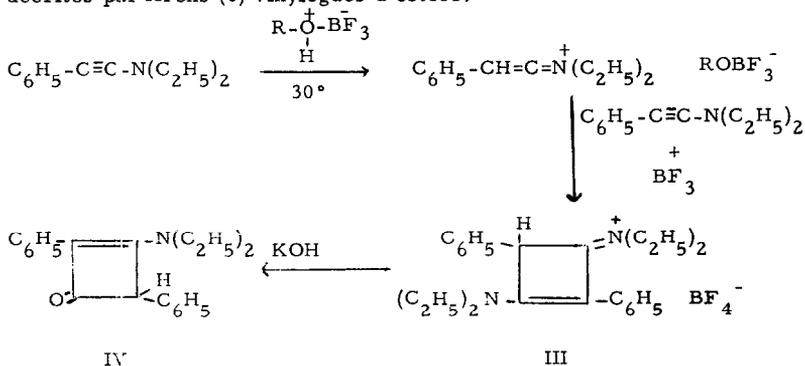
Sans catalyseur acide, l'addition du pentène-3 ol-2 s'effectue non pas à la température ordinaire, comme c'était le cas en présence de  $\text{BF}_3$  (exemple c) mais vers  $140^\circ$ . Le réarrangement de Claisen l'emporte alors (60 %) sur l'élimination (10 %). Ce sont les conditions opératoires employées par Eschenmoser et Coll. (1b) pour la réaction des alcools allyliques secondaires sur l'acétal diméthylique du N,N-diméthylacétamide, et les résultats sont comparables.

La réaction d'addition des alcools allyliques tertiaires sur la triple liaison des ynamines est très lente, même en présence de  $\text{BF}_3$  et le réarrangement de Claisen n'a pas lieu (exemple d). Si l'on introduit de nouvelles portions de catalyseur, on observe une réaction exothermique et la disparition de l'ynamine. Avec des quantités croissantes d'éthérate de

$\text{BF}_3$  un autre processus devient prépondérant, c'est une duplication de l'ynamine conduisant à un dérivé cyclobutéinique de type cyanine\*. Nous trouvons en effet régulièrement le dérivé III, en quantités variables mais faibles, dans tous les essais portant sur le N,N diéthylamino-phénylacétylène, selon la proportion d'éthérate de  $\text{BF}_3$  et quelle que soit la nature de l'alcool. Quand l'alcool est tertiaire, comme avec le diméthylallylcarbinol, l'addition d'un excès de  $\text{BF}_3$  conduit à 40 % du composé de type cyanine III et à 45 % de N,N diéthylphénylacétamide. On peut rendre totale la formation de ce dérivé III [ F 157°, RMN : Varian 60 Mc,  $\delta = 5,4$  ppm pour  $-\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{H}(\text{CDCl}_3)$  ], en ajoutant l'éthérate de  $\text{BF}_3$  en quantité stoechiométrique, et en utilisant par exemple le phénol comme donneur de protons.

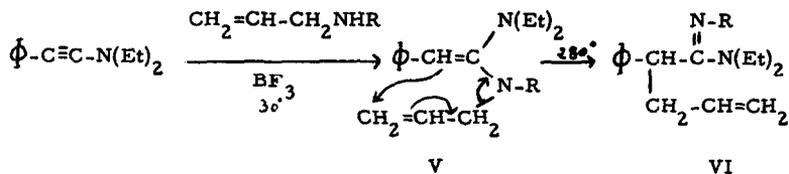
Traitée pendant 5 heures par une solution de potasse alcoolique, la cyanine III remarquablement stable en milieu acide conduit à l'énaminocétone cyclique IV [ F 119°, RMN :  $\delta = 4,5$  ppm pour  $-\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{H}(\text{CDCl}_3)$  ] - [U.V. :  $\lambda_{\text{max}} 220 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 18.300$ ),  $\lambda_{\text{max}} 278 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 23.600$ ), EtOH] - I.F.  $\nu$  (C=O)  $1740 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C=C)  $1610 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CCl}_4$ ]

Ce dérivé, vinylogue d'amide est comparable aux cyclobutéones, décrites par Arens (6) vinylogues d'esters.



\* Nous remercions H.G. Viehe de nous avoir informés qu'il a déjà observé la formation de cyanines lors de l'alcoylation et la protonation des ynamines : H.G. Viehe, R. Fuks, R. Buijle, J.F. Oth, R. Mérenyi Ang. Chem. Pli cacheté, Avril 1965.

La réaction des amines allyliques secondaires est exothermique en présence de  $\text{BF}_3$ , et donne l'aminal de cétène V, stable dans les conditions employées pour les alcools.



V : a) : R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{E}_{0,09}$  138°, Rdt 75 % ; b) R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{E}_{0,05}$  100°, Rdt 70 %

Ces dérivés ne se réarrangent pas spontanément en amidines du type VI, ainsi que pouvaient le laisser prévoir les difficultés rencontrées dans le réarrangement de Claisen des N-allyl aryl amines. Un seul exemple positif de réarrangement de Claisen ayant été observé à partir de la N-allyl naphtylamine (7), nous avons porté pendant 4 heures, à 280° l'aminal de cétène V(a). Dans ces conditions, il se réarrange partiellement en amidine VI (a). Les travaux se poursuivent également dans cette voie.

#### Bibliographie

- 1) a) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, Lieb. Ann. **641**, 1 (1961)  
 b) A. E. Wick, D. Felix, K. Steen, A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta, **2425** (1965)
- 2) S. M. Mc Elvain, H. I. Anthes, S. M. Shapiro, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 2525 (1942)
- 3) H. G. Viehe, R. Fuks, M. Reinstein, Ang. chem. Int. Ed. **581**, (1964)
- 4) J. Ficini, C. Barbara, Bull. Soc. Chim., **871** (1964) et **2787** (1965)
- 5) O. Martenson et E. Nilsson, Acta Chem. Scand. **14**, 1129 (1960)
- 6) J. Nieuwenhuis et J. F. Arens, Rec. Tr. Chim. Pays Bas, **77**, 761 (1958)
- 7) S. Marcienkiewicz, J. Green, P. Mammalis, Tetrahedron, **14**, 208 (1961)